

ХАРАКТЕР АГРЕГАЦИИ НАНОЧАСТИЦ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ (Au, Ag, Pt) ПРИ ОТЖИГЕ ($t=450\text{ }^{\circ}\text{C}$) В МИНЕРАЛЬНЫХ СИСТЕМАХ, СООТВЕТСТВУЮЩИХ КВАРЦ-ПИРИТОВОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ ЧЕРНОСЛАНЦЕВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Акимов В.В.¹, Ригин А.В.²

¹ФГБУН Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук, г. Иркутск, vladlen_akimov@mail.ru

²ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет», г. Иркутск, arseniy.rigin@mail.ru

В настоящее время при рассмотрении генезиса месторождений благородных металлов (БМ) черносланцевого типа доминирует точка зрения, что основным источником БМ являются мантийные флюиды. Поэтому особенности процессов рудообразования фактически сводятся к вопросу об устойчивости жидкой фазы в отношении образования в ней твердых фаз БМ в зависимости от внешних параметров (Р-, Т-параметров, значения окислительно-восстановительного потенциала, активности летучих компонентов), а также химических форм БМ во флюидной фазе. При таком подходе часто не рассматриваются механизмы зарождения и последующего роста твердых фаз БМ, т.е. игнорируется очень важные стадии любого процесса рудообразования – стадии нуклеации с образованием наночастиц (НЧ) и их агрегации, которые, как известно, могут протекать как в гомогенной системе, так и иметь ярко выраженный гетерогенный характер [Hough, 2011; Palenik, 2004]. Без детального анализа особенностей этих процессов с участием НЧ в конкретной геохимической системе невозможно

предсказать ее дальнейшее поведение. Другими словами, акцент следует делать на исследовании равновесных фазовых соотношениях в наноразмерных минеральных системах, содержащих НЧ БМ. Данная работа направлена на решение именно этих задач.

Нанесение НЧ БМ на порошковые материалы, методы исследования

Существуют разные методы получения НЧ БМ, но мы ориентировались, в первую очередь, на те, которые бы были просты в техническом исполнении и эффективны при нанесении БМ на порошковые материалы. Эффективность следует понимать как однородное нанесение частиц заданного размера на порошковые материалы. Таким методом оказался метод магнетронного распыления металлических мишеней (Au, Ag, Pt).

НЧ БМ наносились на поверхность высокодисперсных (механически диспергированных или истертых до размеров меньше 300 меш) материалов: пирит, кварц, черный сланец (месторождение «Сухой

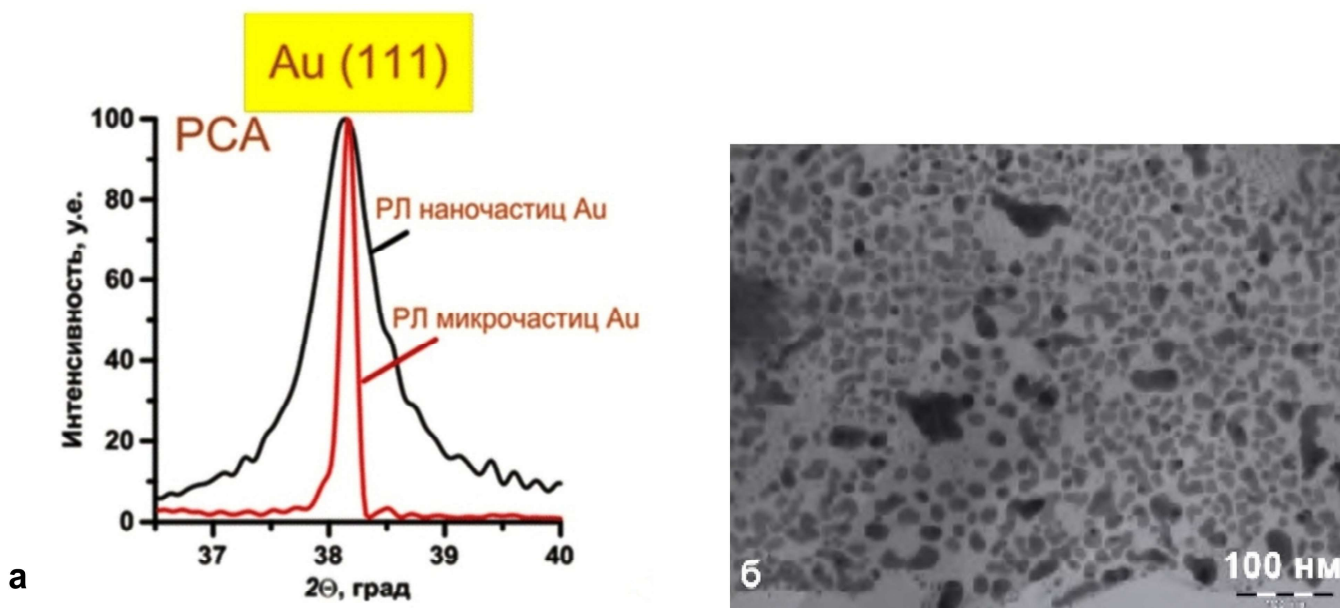


Рис. 1. Диагностика НЧ золота, нанесенных методом магнетронного напыления на высокодисперсный графитовый порошок, методами: а – рентгеноструктурного анализа (РСА) уширения рентгеновских линий (РЛ), размер ОКР равен 8 нм; б – просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ)

Таблица 1. Данные РСМА о составе микрочастиц БМ (мас.%), полученных после термической обработки образцов сланца, кварца и пирита с предварительно напыленными на их поверхность НЧ БМ

Сланец*					Кварц**					Пирит**			
Au					Ag _{0.7} Au _{0.3}					Au			
Si	O	Cu	Au	S	Si	O	Au	Ag	S	Fe	S	Au	S
2.9	10.5	4.8	79.2	97.4	32.4	37.2	18.9	0.3	88.9	31.5	13.6	21.9	67.0
8.5	11.7	9.0	69.4	98.5	12.4	28.1	50.4	0.5	91.5	44.1	13.1	1.9	59.1
9.6	22.1	4.3	60.9	97.1	36.3	54.0	6.9	0.4	97.6	11.7	9.5	42.2	63.4
15.2	37.2	4.3	18.0	74.7	14.7	38.5	43.1	0.4	96.6	40.2	4.0	33.4	77.6
2.0	16.7	5.4	54.7	78.8	Pt				Pt				
10.2	33.8	5.1	29.1	78.3									
7.1	24.0	3.4	23.2	57.8	Si	O	Pt	S		Fe	S	Pt	S
3.8	31.6	4.6	38.3	78.3	31.1	47.2	3.5	81.8		32.0	26.0	37.6	95.6
3.8	23.6	8.8	62.3	98.6	37.8	23.5	30.6	91.9		29.9	17.3	40.4	87.6
15.5	41.6	2.0	38.3	97.4	30.9	38.3	27.5	96.6					
3.6	13.8	11.1	62.3	90.8	34.9	53.5	10.3	98.7					
Pt					13.4	28.9	50.9	93.2					
					24.3	38.5	28.4	91.2					
Si	O	Cu	Pt	S	18.1	28.9	42.6	89.6					
3.4	26.7	2.3	33.5	65.8									
15.0	32.1	1.0	28.8	77.1									
17.0	44.9	3.9	17.1	83.0									
13.9	38.9	0.9	19.5	73.2									
2.3	18.4	2.9	32.7	56.2									
29.3	21.8	4.3	35.1	90.5									

Примечание: в таблице опущены значения содержаний примесных элементов, концентрация которых иногда превышает 10 мас.%; S, O, Si, C и др.; * – отжиг при пирит-пирротинном буфере и t=450 °C; ** – отжиг на воздухе при t=450 °C.

Лог», Россия) и порошковый графит марки МПГ-1. Особенность методики напыления заключалась во встряхивании порошков (высокочастотном вибрировании столика с образцом) во время напыления. При анализе однородности распределения НЧ БМ нами использовались три метода: просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), рентгеноструктурный анализ (РСА) уширения рентгеновских линий (РЛ) и определение параметров (положения максимума и ширины пика) поверхностного плазмонного резонанса (ППР) на спектрах оптического поглощения. Исследование показало, что путем варьирования параметрами и условиями напыления можно добиться минимального значения размеров частиц 5–10 нм для Au (рис. 1), Pt и 10-15 нм для Ag и твердых растворов (Au, Ag).

В дальнейшем при анализе размеров НЧ БМ, прошедших термическую обработку, ориентировались на данные РСА и ППР, анализ микрочастиц БМ

проводили методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА).

Результаты и обсуждение

Были проведены две серии экспериментов по изучению поведения НЧ БМ в «сухих» условиях (при отжиге 450 °C на воздухе или при заданной пирит-пирротинном буфером активности серы). В этих опытах использовалась трехслойная конструкция (кварц-сланец-пирит). Каждый слой отделялся от соседнего слоя прокладкой из кварцевой ваты. Крайние слои (1 и 3) были свободны от НЧ БМ, а на средний (2 слой) напылялись НЧ БМ (Au, Ag, Au_{0.3}Ag_{0.7} и Pt). В качестве носителя НЧ БМ (2 слой) по очереди использовались черный сланец, кварц или пирит. Результаты исследования приведены в табл. 1 и на рис. 2.

Определена тенденция к агрегации НЧ БМ в «сухих» условиях. Можно выделить следующий ряд, в

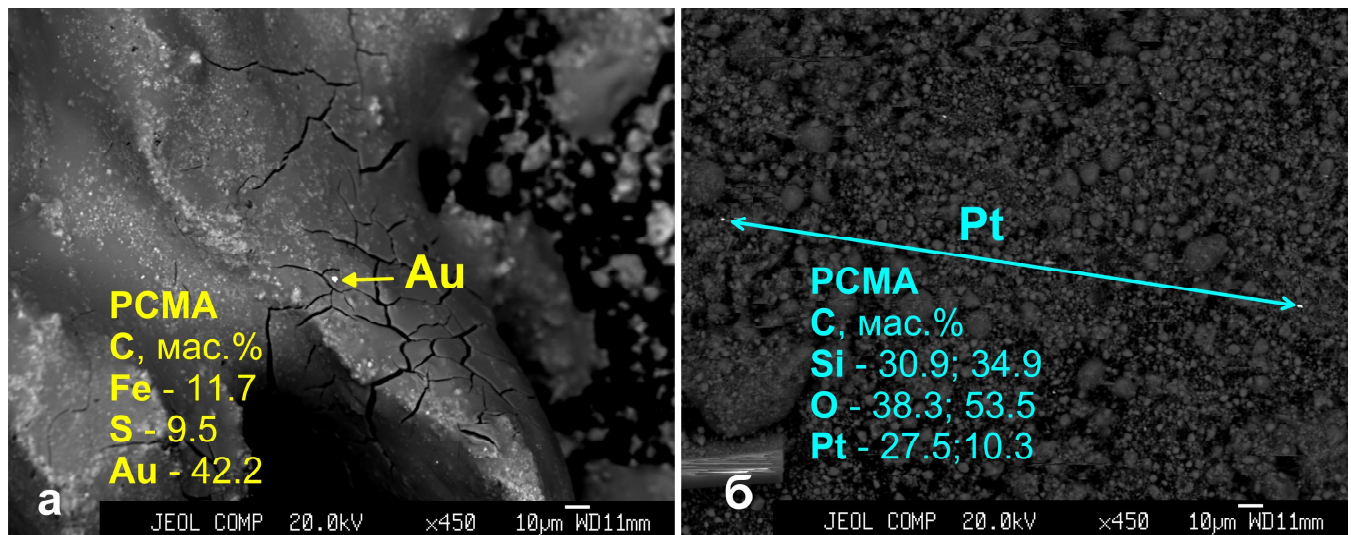


Рис. 2. Микрочастицы БМ на пирите (а) и кварце (б), образовавшиеся при отжиге 450 °С и пирит-пирротинином буфере. Качественный состав микрочастиц БМ приведен на вставках (данные PCMA). Снимки сделаны в режиме обратно рассеянных электронов

котором возрастает активность к агрегации НЧ: Ag, $Ag_{0.7}Au_{0.3}$, Pt, Au. Следует отметить, что активность к агрегации НЧ БМ слабо зависит от минералов, на которые они нанесены. Кроме того, пока сложно объяснить два очевидных факта. Во-первых, частицы БМ, достигнув размеров в несколько микрон, в дальнейшем не укрупняются. Процесс агрегации практически прекращается. Нами не обнаружены микрочастицы с размерами более 10 мкм. Во-вторых, после отжига образцов, содержащих золотосеребряные НЧ, их состав резко меняется. Исходные НЧ, содержащие 70 мас.% серебра, практически полностью (менее 1 мас.%) отсутствуют в микрочастицах после отжига. Возможно, НЧ серебра полностью окисляются еще на начальном этапе отжига и поэтому не участвуют в процессе агрегации НЧ с образованием микрочастиц.

Механизм роста НЧ БМ, по-видимому, связан с процессом самосборки НЧ БМ [Waychunas, 2001]. Таким образом, полученные данные могут стать ключом к пониманию механизмов образования “невидимых” форм БМ в пирите и кварце.

Исследование выполнено в рамках исполнения государственного задания № 0350-2016-0025 и поддерживается грантами РФФИ №№ 16-05-00406, 18-05-00077, Интеграционным проектом ИИЦ СО РАН №1.3.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hough R.M., Noble R.R.P., Reich M. Natural gold nanoparticles // *Ore Geology Reviews*. 2011. 42. P. 55–61.
2. Palenik Ch.S., Utsunomiya S., Reich M. et al. “Invisible” gold revealed: Direct imaging of gold nanoparticles in a Carlin-type deposit // *American Mineralogist*. 2004. 89. P. 1359–1366.
3. Waychunas G.A. Structure, Aggregation and Characterization of Nanoparticles // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 2001. 44. Pp. 105–166.